

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-312171
(43)Date of publication of application : 02.12.1997

J1046 U.S. PTO
10/002171
12/05/01

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 08-151574 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 22.05.1996 (72)Inventor : YOSHIDA TOMOKAZU
JINNO MARUO
WATANABE HIROSHI
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide excellent charging and discharging characteristics by using specified non-cyclic carbonic ester as a non-aqueous electrolyte solvent.

SOLUTION: In this non-aqueous electrolyte secondary battery, non-cyclic carbonic ester, which is expressed with a formula: $R1OCOOR2$, is used as a non-aqueous electrolyte solvent. In the formula, one or both of R1 and R2 is monovalent hydrocarbon radical with 2-4 carbon having at least one C=C double bond, in which a part or all of hydrogen atom can be substituted with halogen atom. But in the case where both of R1 and R2 are hydrocarbon radical, R1 and R2 can be the same one or different one from each other. In the case where only one of R1 and R2 is hydrocarbon radical, the other is an alkyl group with 1-4 carbon, which can have a substituent group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-312171

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-151574

(22)出願日 平成8年(1996)5月22日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 吉田 智一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

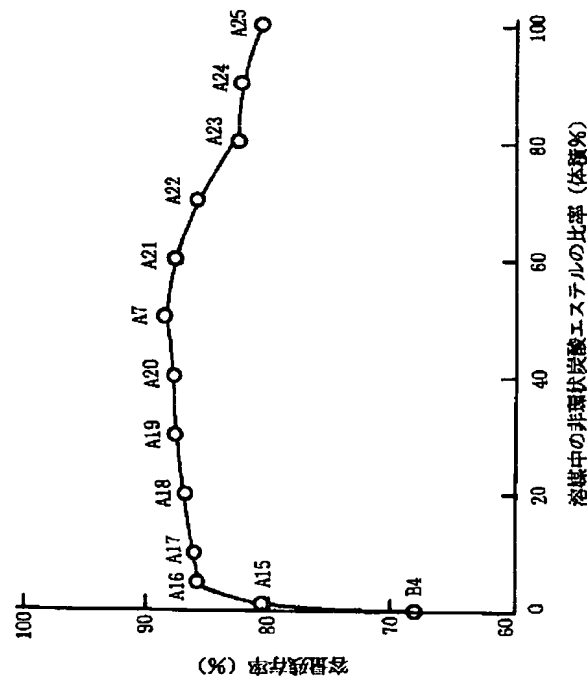
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【解決手段】本発明電池は、非水電解液の溶媒として、式： $R^1 OCOOR^2$ 〔式中、 R^1 及び R^2 は、両方又は一方が、水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C=C$ 二重結合を少なくとも1個有する炭素数2～4の1価の炭化水素基である。但し、 R^1 及び R^2 の両方が前記炭化水素基である場合は、 R^1 及び R^2 は、互いに、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^1 又は R^2 の一方のみが前記炭化水素基である場合の他方の基は、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基である。〕で表される非環状炭酸エステルを用いている。

【効果】本発明電池は、非水電解液の溶媒として特定の非環状炭酸エステルを用いているので、充電保存特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】非水電解液の溶媒として、式： $R^1 OCOOR^2$ 〔式中、 R^1 及び R^2 は、両方又は一方が、水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C=C$ 二重結合を少なくとも1個有する炭素数2～4の1価の炭化水素基である。但し、 R^1 及び R^2 の両方が前記炭化水素基である場合は、 R^1 及び R^2 は、互いに、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^1 又は R^2 の一方のみが前記炭化水素基である場合の他方の基は、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基である。〕で表される非環状炭酸エステルが用いられていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】前記非水電解液の溶媒が、前記非環状炭酸エステルと、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステルとの混合溶媒である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記非水電解液の溶媒が、前記非環状炭酸エステル5～70体積％と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステル95～30体積％との混合溶媒である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液二次電池に係わり、詳しくは充電状態で保存した場合に保存後に放電容量が低下しにくい、すなわち充電状態で保存特性（以下、「充電保存特性」と称する）に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とした、非水電解液の溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池に代表される非水電解液二次電池が、従前のアルカリ二次電池に代わる新たな二次電池として、注目されている。電解液の溶媒として非水溶媒を使用する非水電解液二次電池では、アルカリ水溶液を使用するアルカリ二次電池と異なり、電圧設計上、水の分解電圧を考慮する必要がないために、正極及び負極の材料を適宜選ぶことにより、高電圧・高エネルギー密度な電池を得ることができる。

【0003】ところで、従来は、非水電解液の溶媒として、主に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、スルホラン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネー

ト、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキエタン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン又はこれらの混合物が用いられていた。

【0004】しかしながら、従来の非水電解液二次電池には、その電池電圧が一般に3V以上と高いことに起因して、正極又は負極と非水電解液とが反応して非水電解液（溶媒）の分解が起こるため、保存特性、とりわけ充電保存特性が良くないという問題があった。

【0005】そこで、最近、非水電解液の分解を抑制するべく、溶媒として、水素原子の一部をアルキル基で置換した特定のアルキル化環状炭酸エステル（特開平5-299117号公報及び特開平5-290882号公報）や、水素原子の一部をハロゲン原子で置換した特定のハロゲン化エーテル又はハロゲン化エステル（特開平5-198316号公報）を用いることが提案されている。これらは、いずれも還元性の強いリチウムに対して化学的及び電気化学的に安定な溶媒を用いることにより、充電保存特性を改善せんとするものである。

【0006】しかしながら、これらの溶媒を用いても、充電保存特性を十分に改善するには至っていないのが実情である。

【0007】したがって、本発明は、充電保存特性に極めて優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（本発明電池）においては、非水電解液の溶媒として、式： $R^1 OCOOR^2$ 〔式中、 R^1 及び R^2 は、両方又は一方が、水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されていてもよい、 $C=C$ 二重結合を少なくとも1個有する炭素数2～4の1価の炭化水素基である。但し、 R^1 及び R^2 の両方が前記炭化水素基である場合は、 R^1 及び R^2 は、互いに、同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^1 又は R^2 の一方のみが前記炭化水素基である場合は、他方の基は、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基である。〕で表される非環状炭酸エステルが用いられている。上記炭素数1～4のアルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子が例示される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における非環状炭酸エステルの具体例としては、式： $R^1 OCOOR^2$ 中の R^1 及び R^2 が表1に示す如き1価基である非環状炭酸エステル(A)～(M)が挙げられる。

【0010】

【表1】

非環状炭酸エステル	R ¹	R ²	非環状炭酸エステル	R ¹	R ²
(A)	CH ₂ -	CH ₂ =CH-	(G)	CH ₂ =CH-	CH ₂ =CH-
(B)	CH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ -	(H)	CH ₂ =CH-	CH ₂ =CHCH ₂ -
(C)	CH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -	(I)	CH ₂ =CH-	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -
(D)	C ₄ H ₉ -	CH ₂ =CH-	(J)	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ -
(E)	C ₄ H ₉ -	CH ₂ =CHCH ₂ -	(K)	CH ₂ =CHCH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -
(F)	C ₄ H ₉ -	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -	(L)	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ -
			(M)	CH ₂ =CH-	CH ₂ =CHCH=CH-

【0011】本発明における非環状炭酸エステルは、一種単独を使用してもよく、必要に応じて二種以上を混合使用してもよい。また、本発明における非環状炭酸エステルは、これを単独使用してもよいが、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などの環状炭酸エステル（高誘電率溶媒）の一種又は二種以上との混合形態で使用した方が、非水電解液の電導度が高くなるので好ましい。混合形態で使用する場合の上記非環状炭酸エステルと上記環状炭酸エステルとの好適な混合比は、体積比で5：95～70：30である。環状炭酸エステルの比率が95体積%より高くなると非水電解液の粘度が高くなり、一方、環状炭酸エステルの比率が30体積%より低くなると非水電解液の誘電率が低くなり、いずれの場合も電導度が低下する。

【0012】本発明電池の負極材料は特に限定されない。負極材料としては、金属（金属リチウムなど）、合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-鉛合金など）、黒鉛型結晶構造を有する炭素材料（黒鉛、コークス、有機物焼成体など）が例示される。充放電サイクル特性に特に優れた非水電解液二次電池を得るためには、格子面（002）の面間隔（ d_{002} ）が3.35～3.37Åであり、且つc軸方向の結晶子の大きさ（Lc）が150Å以上である黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。

【0013】本発明をリチウム二次電池に適用する場合の非水電解液の溶質としては、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂及びLiSO₃(CF₃)₃が例示されるが、特にこれらに限定されない。

【0014】また、本発明をリチウム二次電池に適用する場合の正極活物質としては、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiVO₂及びLiNbO₂が例示されるが、これも特に限定されない。

【0015】上述の如く、本発明電池は、特定の非環状炭酸エステルを非水電解液の溶媒として使用しているの

で、充電保存特性に優れる。

【0016】本発明の適用対象の代表例はリチウム二次電池であるが、本発明は広く非水電解液二次電池に適用可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】（実験1）

（実施例1～14）

〔正極の作製〕正極活物質としての平均粒径5μmのLiCoO₂粉末90重量部と、導電剤としての人造黒鉛粉末5重量部と、PVdF（ポリフッ化ビニリデン）5重量部のNMP（N-メチル-2-ピロリドン）溶液とを混練してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布し、150℃で2時間真空乾燥して、各面に厚さ50μmの正極合剤層を有する極板を作製した。この極板を圧延して、厚さ0.100mm、幅40mm、長さ280mmの帯状の正極を作製した。

【0019】〔負極の作製〕平均粒径20μmの天然黒鉛粉末（Lc>1000Å； d_{002} =3.35Å）95重量部とPVdF5重量部のNMP溶液とを混練してスラリーを調製した。このスラリーをドクターブレード法により負極集電体としての銅箔の両面に塗布し、150℃で2時間真空乾燥して、各面に厚さ50μmの負極合剤層を有する極板を作製した。これらの極板を圧延して、厚さ0.100mm、幅42mm、長さ300mmの帯状の負極を作製した。

【0020】〔非水電解液の調製〕エチレンカーボネートと表2に示す非環状炭酸エステルとの体積比1：1の混合溶媒に、LiPF₆（ヘキサフルオロリン酸リチウム）を1M（モル／リットル）溶かして、非水電解液を調製した。表2中の（A）～（M）は、それぞれ表1中の非環状炭酸エステル（A）～（M）である。

【0021】

【表2】

電池	溶媒 (体積比1: 1)	保存前の放 電容量C1 (mAh)	保存後の放 電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A1	EC+(A)	610	535	87.7
本発明電池A2	EC+(B)	605	525	86.8
本発明電池A3	EC+(C)	600	520	86.7
本発明電池A4	EC+(D)	605	525	86.8
本発明電池A5	EC+(E)	605	520	86.0
本発明電池A6	EC+(F)	600	520	86.7
本発明電池A7	EC+(G)	610	540	88.5
本発明電池A8	EC+(H)	610	535	87.7
本発明電池A9	EC+(I)	605	530	87.6
本発明電池A10	EC+(J)	605	525	86.8
本発明電池A11	EC+(K)	605	520	86.0
本発明電池A12	EC+(L)	605	515	85.1
本発明電池A13	EC+ CHF=CHOCOOCH =CHF	605	490	81.0
本発明電池A14	EC+(M)	605	535	88.4
比較電池B1	EC+DEC	600	420	70.0
比較電池B2	EC+ CH ₃ OCOOOCF ₃	600	450	75.0
比較電池B3	DMC+4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン	615	485	78.9

【0022】〔リチウム二次電池の作製〕上記した正極、負極及び非水電解液を用いて、正極容量が負極容量よりも小さいAAサイズのリチウム二次電池（本発明電池）A1～A14を作製した。なお、セパレータには、リチウムイオン透過性を有するポリプロピレン製の微多孔膜を使用した。

【0023】（比較例1）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1：1の混合溶媒を使用したこと以外は実施例1～14と同様にして、比較電池B1を作製した。

【0024】（比較例2）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートとCH₃OCOOOCF₃との体積比1：1の混合溶媒を使用したこと以外は実施例1～14と同様にして、比較電池B2を作製した。

【0025】（比較例3）非水電解液の溶媒として、ジメチルカーボネート（DMC）と4,4,5,5-テトラメチル-1,3-ジオキソラン-2-オンとの体積比1：1の混合溶媒を使用したこと以外は実施例1～14と同様にして、比較電池B3を作製した。

【0026】〈各電池の充電保存特性〉各電池を、室温（25℃）にて、200mAで4.2Vまで充電した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存前の放電容量C1を求めた。次いで、これらの放電後の各電池を、200mAで4.2Vまで充電し、60℃で20日間保存した後、200mAで2.75Vまで放電して、保存後の放電容量C2を求めた。保存前の放電容量C1及び保存後の放電容量C2の各値を、下式に代入して、容量残存率を求めた。結果を先の表2に示す。

【0027】

$$\text{容量残存率}(\%) = (C2/C1) \times 100$$

【0028】表2より、本発明電池A1～A14は、比較電池B1～B3に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れていることが分かる。

【0029】（実験2）

（実施例15～25）エチレンカーボネートと非環状炭酸エステル（G）との体積比99：1、95：5、90：10、80：20、70：30、60：40、40：60、30：70、20：80、10：90、0：100（非環状炭酸エステル（G）単独）の混合溶媒に、LiPF₆（ヘキサフルオロリン酸リチウム）を1M（モル/リットル）溶かして、非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を用いたこと以外は実施例1～14と同様にして、順に本発明電池A15～A25を作製した。

【0030】（比較例4）非水電解液の溶媒として、エチレンカーボネートを単独使用したこと以外は実施例1～14と同様にして、比較電池B4を作製した。但し、エチレンカーボネートは常温で固体であるので、非水電解液は、エチレンカーボネートの加熱溶解液にLiPF₆を1M溶かして調製した。

【0031】〈各電池の充電保存特性〉各電池の容量残存率を、実験1と同じ方法で求めた。結果を表3及び図1に示す。図1は、溶媒中の非環状炭酸エステル（G）の比率と充電保存特性の関係を、縦軸に容量残存率（％）を、横軸に溶媒中の非環状炭酸エステル（G）の体積％をとって示したグラフである。なお、表3及び図1には、本発明電池A7の結果も表2より転記して示してある。

【0032】

【表3】

電池	溶媒中の非環状炭酸エステルの比率 (体積%)	保存前の放電容量C1 (mAh)	保存後の放電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A15	1	590	485	82.2
本発明電池A16	5	600	515	85.8
本発明電池A17	10	605	520	86.0
本発明電池A18	20	605	525	86.8
本発明電池A19	30	605	530	87.6
本発明電池A20	40	610	535	87.7
本発明電池A7	50	610	540	88.5
本発明電池A21	60	605	530	87.6
本発明電池A22	70	600	515	85.8
本発明電池A23	80	595	490	82.4
本発明電池A24	90	590	485	82.2
本発明電池A25	100	590	475	80.5
比較電池B4	0	500	320	68.0

【0033】表3及び図1に示すように、本発明電池A7、A15～A25は、比較電池B4に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れており、なかでも本発明電池A7、A16～A22は、充電保存特性に特に優れている。この事実から、非環状炭酸エステルと環状炭酸エステルとを混合形態で使用する場合は、非環状炭酸エステルを5～70体積%、環状炭酸エステルを95～30体積%とすることが好ましいことが分かる。

【0034】(実験3)

(実施例26～29) 非水電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)又はγ-ブチロラ

クトン(γ-BL)と、非環状炭酸エステル(G)との体積比1:1の混合溶媒に、LiPF₆を1M溶かし、非水電解液を調製した。次いで、これらの各非水電解液を用いたこと以外は実施例1～14と同様にして、本発明電池A26～A29を作製した。

【0035】〈各電池の充電保存特性〉各電池の容量残存率を、実験1と同じ方法で求めた。結果を表4に示す。表4には、本発明電池A7の結果も表2より転記して示してある。

【0036】

【表4】

電池	溶媒 (体積比1:1)	保存前の放電容量C1 (mAh)	保存後の放電容量C2 (mAh)	容量残存率 (%)
本発明電池A7	EC+(G)	610	540	88.5
本発明電池A26	PC+(G)	605	530	87.6
本発明電池A27	BC+(G)	600	525	87.5
本発明電池A28	VC+(G)	605	525	86.8
本発明電池A29	γ-BL+(G)	605	490	81.0

【0037】表4に示すように、本発明電池A7、A26～A28は、本発明電池A29に比べて、容量残存率が高く、充電保存特性に優れている。この事実から、非環状炭酸エステルを他の溶媒との混合形態で使用する場合は、他の溶媒として環状炭酸エステルを用いることが好ましいことが分かる。

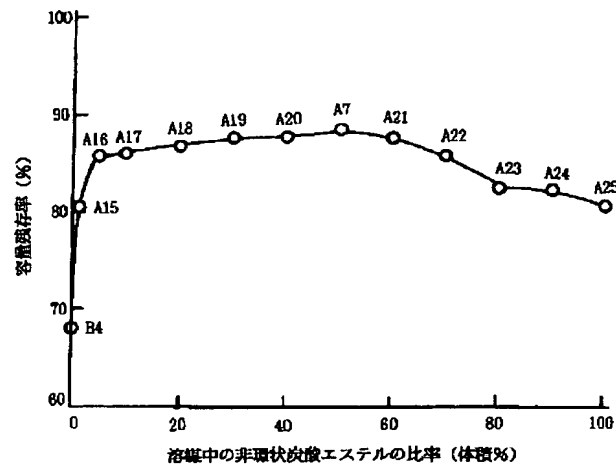
【0038】

【発明の効果】本発明電池は、非水電解液の溶媒として特定の非環状炭酸エステルを用いているので、充電保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶媒中の非環状炭酸エステルの比率と充電保存特性の関係を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内